УДК 539.32:548.693

УПРУГИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В.Л. Ульянов, А.А. Ботаки, Э.В. Поздеева

Томский политехнический университет
E-mail: bottacchi@mail.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований упругих характеристик и скоростей акустических волн в керамических диэлектриках, кристаллические фазы которых состоят из монокристаллов с преимущественно ионным типом связи.

Многофазные керамики находят широкое применение в промышленности и энергетике [1, 2]. Нами выполнены исследования упругих и акустических свойств электрокерамических диэлектриков МК, ГБ-7, УФ-46, СК-1 и СНЦ. Измерялись модули Юнга и сдвига, а также скорости распространения упругих продольных и поперечных волн. Поскольку эти материалы применяются в атомной энергетике, интерес представляло изучение воздействия на их упругие свойства реакторных нейтронов. Образцы подвергались бомбардировке нейтронами в канале атомного реактора. Флюенсы нейтронов составляли: $\Phi_1=1{,}20\cdot10^{19}$ м$^{-2}$ и $\Phi_2=1{,}73\cdot10^{22}$ м$^{-2}$; плотность потока нейтронов была $2{,}0\cdot10^{17}$ нейтрон/м$^2\cdot$с; соотношение между быстрыми и тепловыми нейтронами составляло 1,6:20,0; средняя температура в канале реактора не превышала 200 °С. Энергетический спектр быстрых нейтронов находился в диапазоне от 0,4 до 7,0 МэВ. Максимум приходился на интервал энергий 0,6...0,8 МэВ. Энергия тепловых нейтронов порядка $kT\approx 0{,}05$ эВ. Измерения упругих и акустических параметров материалов производились в температурном диапазоне 100...300 К. Определялись характеристики исходных и подвергнутых воздействию реакторных нейтронных потоков материалов. Измерения выполнялись резонансным методом с использованием составного пьезоэлектрического вибратора. Методика измерений изложена в работах [3, 4].

Основной кристаллической фразой высокоглиноземистых керамик марок МК, ГБ-7 и муллитокорундовой керамики марки УФ-46 является корунд. Его содержание в МК – ~99 %, ГБ-7 – 91...92 % и УФ-46 – ~70 %; средние линейные размеры зерен – 3...6 мкм). Алюмосиликатная форма выделений в виде тонких прожилок шириной порядка 1 мкм называется стеклофазой. Содержание алюмосиликатов в керамике МК около 1 %, в ГБ-7 – 8...9 % и в УФ-46 – ~30 %. Стеатитовые керамические материалы СК-1 и СНЦ близки по химическому составу. Они содержат кристаллофазу $MgO\cdot SiO_2$ (60...65 %, размер зерен – 3...6 мкм) и алюмосиликатную стеклофазу – 35...40 % [1, 2].

Результаты измерений скоростей распространения упругих волн продольного v_l и крутильного v_t типов в керамиках разных марок представлены в табл. 1. Измерения скоростей v_l производились на частотах ~100 кГц, а v_t – на частотах ~75 кГц. Монотонность изменения с температурой скоростей упругих волн у всех рассматриваемых материалов означает, что в исследуемом диапазоне температур керамики не испытывают полиморфных превращений. Скорости монотонно возрастают с понижением температуры и с увеличением содержания кристаллической фазы. Быстрота изменения скорости распространения упругих волн с температурой тем выше, чем больше концентрация в керамике кристаллофазы. В близких по химическому и фазовому составу стеатитовых керамиках СК-1 и СНЦ оказались близкими по величине скорости упругих волн. Затухание ультразвуковых волн в керамиках увеличивался с ростом температуры. Логарифмический декремент затухания δ, оцененный на частоте ~100 кГц в области температур 100...300 К, монотонно изменялся в пределах $(2{,}0...4{,}5)\cdot10^{-4}$ для керамики марки МК; $(3{,}0...4{,}5)\cdot10^{-4}$ – ГБ-7; $(4{,}2...5{,}0)\cdot10^{-4}$ – УФ-46 и $(2{,}0...5{,}1)\cdot10^{-4}$ – СК-1 и СНЦ.

Таблица 1. *Скорости распространения упругих продольных v_l и поперечных v_t волн, м/с, в керамиках при различных температурах*

Температура, *T*, K	Керамика									
	МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t
100	9956	5947	9506	5575	7732	4545	6208	3618	6282	3651
140	9949	5943	9499	5570	7729	4538	6198	3608	6270	3643
180	9930	5930	9484	5560	7722	4530	6187	3600	6255	3632
220	9911	5906	9467	5543	7714	4517	6176	3593	6240	3619
260	9891	5889	9449	5521	7706	4500	6167	3579	6228	3609
300	9882	5880	9441	5516	7702	4488	6157	3570	6222	3596

Результаты измерений модулей упругости (модулей Юнга E и сдвига G) при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Модули Юнга E и сдвига G, ГПа, керамик при различных температурах*

Температура, *T*, K	Керамика									
	МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
	E	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*
100	379,8	160,9	345,1	141,3	205,2	84,1	120,8	48,1	119,6	48,4
140	378,5	160,7	344,4	140,9	204,3	83,9	119,1	47,4	118,4	47,7
180	377,0	160,1	343,1	140,4	203,8	83,6	117,5	47,3	117,8	47,4
220	375,6	158,8	341,8	139,5	203,0	83,1	116,8	47,2	117,2	47,0
260	374,2	157,9	340,6	138,8	202,1	82,5	115,9	46,8	116,3	46,8
300	373,4	157,5	339,7	138,3	201,7	82,1	115,2	46,4	115,3	46,4

Из табл. 2 следует, что с повышением температуры модули упругости у всех исследуемых керамик монотонно убывают. Это является признаком ослабления с ростом температуры сил связи между структурными частицами диэлектрика. Отсутствие полиморфных превращений подтверждается монотонностью температурных изменений модулей упругости. Полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа этих материалов [1, 2]. Из сопоставления модулей упругости с составом керамик следует, что модули упругости и скорости их изменения с температурой тем выше, чем больше концентрация кристаллофазы. В близких по составу стеатитовых керамиках СК-1 и СНЦ близки соответствующие модули упругости. Значения модулей E и G стеатитовой керамики приблизительно втрое меньше соответствующих модулей высокоглиноземистой керамики и вдвое меньше, чем у муллито-корундовой керамики. Коэффициенты Пуассона, определяемые соотношением $\nu = E/2G - 1$, лежат в пределах 0,2...0,3. Они слабо зависят от температуры и состава керамики.

Анализ результатов измерений для всех керамик указывает на линейность температурных зависимостей модулей упругости. Температурные зависимости модулей Юнга E и модулей сдвига G высокоглиноземистой керамики МК приведены на рис. 1. На рис. 1 цифрой 1 обозначены зависимости в исходном материале, 2 и 3 – зависимости в образцах, подвергнутых воздействию нейтронов (2 – флюенс нейтронов Φ_1, 3 – Φ_2). Вид графиков позволяет записать температурные зависимости $E(T)$ и $G(T)$ в виде аналитических соотношений:

$$E(T) = E_o - \alpha_E \cdot T; \quad G(T) = G_o - \alpha_G \cdot T. \qquad (1)$$

Здесь E_o и G_o – модули упругости при температуре T=0 K (экстраполяция), α_E, α_G – их температурные коэффициенты, для нахождения которых использовался метод наименьших квадратов (среднеквадратичное отклонение ±2 %). Значения коэффициентов приведены в табл. 3. Уравнения (1) позволяют оценить модули упругости при температурах ниже 100 K.

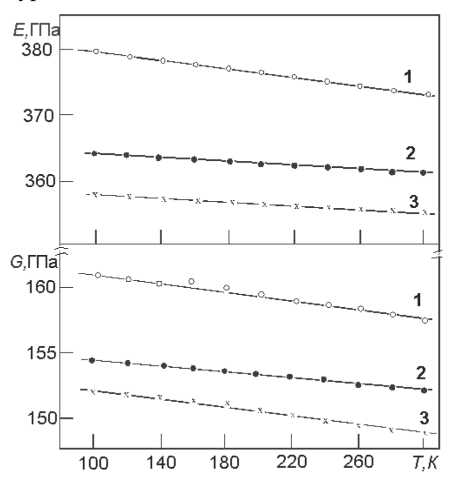


Рис. 1. *Температурные изменения модулей Юнга и сдвига керамики*

Таблица 3. *Модули упругости при 0 K и их температурные коэффициенты аналитических уравнений для оценки температурных изменений модулей упругости керамических диэлектриков*

Коэффициенты	Керамика				
	МК	ГБ-7	УФ-46	СК-1	СНЦ
E_o, ГПа	383,2	348,2	206,9	124,3	121,2
$\alpha_E \cdot 10^4$, Па/K	34,09	28,64	17,95	29,54	19,09
G_o, ГПа	163,3	143,1	85,4	48,7	49,1
$\alpha_G \cdot 10^4$, Па/K	19,77	16,14	10,76	7,27	9,22

Из табл. 3 следует, что в высокоглиноземистой и муллито-корундовой керамике модули упругости и их температурные коэффициенты зависят от содержания кристаллофазы.

Керамические диэлектрики являются многофазными материалами. Каждая из фаз относится к определенной кристаллографической системе. Для таких микронеоднородных материалов разработаны статистические методы расчета физических свойств [5]. Для определения усредненных значений модулей упругости керамических материалов марок МК, ГБ-7, УФ-46 была выбрана модель материала в виде изотропной смеси анизотропных фаз. В этой модели реализованы представления о хаотическом распределении фаз по ориентации и чередовании по объему. В расчетах проводится усреднение по ориентации кристаллографических фаз. Затем определяются средние значения модулей всестороннего сжатия $\langle B_i \rangle$ и сдвига $\langle G_i \rangle$ отдельных i-ых фаз. При этом используются методы усреднения по Фойгту – ур. (2), по Ройссу – ур. (3) и по Хиллу – ур. (4):

$$\left.\begin{aligned}\langle B_i\rangle_{ф} &= 1/9[(c_{11}+c_{22}+c_{33})+2(c_{12}+c_{23}+c_{31})];\\ \langle G_i\rangle_{ф} &= 1/15[(c_{11}+c_{22}+c_{33})-\\ &\quad -(c_{12}+c_{23}+c_{31})+3(c_{44}+c_{55}+c_{66})];\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\left.\begin{aligned}\langle B_i^{-1}\rangle_{p} &= (s_{11}+s_{22}+s_{33})+2(s_{12}+s_{23}+s_{31});\\ \langle G_i\rangle_{p} &= 1/15[4(s_{11}+s_{22}+s_{33}-s_{12}+s_{23}+s_{31})+\\ &\quad +3(s_{44}+s_{55}+s_{66})];\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$\left.\begin{aligned}\langle B_i\rangle_{x} &= 1/2(\langle B_i\rangle_{ф}+\langle B_i\rangle_{p});\\ \langle G_i\rangle_{x} &= 1/2(\langle G_i\rangle_{ф}+\langle G_i\rangle_{ф}).\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Затем, учитывая хаотическое чередование фаз по объему, находились модули упругости $<B>$ и $<G>$ агрегата из изотропных фаз. При этом использовались соотношения вида:

$$\left.\begin{aligned}&< B >_{Ф} = \sum_{i=1}^{n} v_i < B_i >_{Ф}; < G >_{Ф} = \sum_{i=1}^{n} v_i < G_i >_{Ф};\\ &< B^{-1} >_{p} = \sum_{i=1}^{n} v_i < B^{-1}{}_i >_{p}; < G^{-1} >_{p} = \sum_{i=1}^{n} v_i < G^{-1}{}_i >_{p}\ .\end{aligned}\right\}$$

Здесь v_i – объемная концентрация i-ой фазы. Средние значения модулей Юнга $<E>$ и коэффициенты Пуассона $<v>$ рассчитывались по формулам теории упругости. В зависимости от химического состава керамики и кристаллографических систем зерен использовались соответствующие значения модулей упругости c_{ik} и констант упругой податливости s_{ik} [3]. Погрешность расчета модулей упругости керамики по описанной выше методике не превышает 3 %, что сопоставимо с ошибкой эксперимента. В табл. 4 представлены результаты расчетов и измеренные значения модулей упругости для 300 K.

Таблица 4. *Вычисленные по методам Фойгта, Ройсса и Хилла и измеренные при 300 K модули Юнга и сдвига, ГПа*

Керамика	Расчетные значения модулей						Эксперимент	
	E			*G*				
	Фойгта	Ройсса	Хилла	Фойгта	Ройсса	Хилла	*E*	*G*
МК	393,4	427,0	410,2	160,3	173,9	167,1	373,4	157,5
ГБ-7	384,8	417,3	401,1	156,1	171,2	163,7	339,7	138,3
УФ-46	275,3	276,8	276,1	121,5	122,1	121,8	201,7	82,1

Сравнение расчетных и измеренных значений подтверждает правильность выбора модели расчета. Рассматривая керамику как изотропную смесь анизотропных фаз, можно прогнозировать технически важные характеристики создаваемых материалов по известным параметрам их компонентов и концентрациям. Некоторое расхождение расчетных и экспериментальных данных обусловлено неоднородностью деформаций и напряжений по объему материала, отличием формы кристаллических зерен от сферической.

Влияние потока реакторных нейтронов на упругие и акустические характеристики керамических диэлектриков вызвано столкновением нейтронов с ядрами вещества, в которое они проникают. При оценке важны энергия нейтронов и химический состав материалов. Результаты измерений в интервале температур 100...300 K упругих и акустических характеристик керамик, подвергнутых воздействию нейтронов, представлены в табл. 5 и 6. Измерения проводились через месяц после нейтронного воздействия. Образцы в течение этого срока находились при температурах, близких комнатной. Измерения выполнялись в специальном криостате, в котором для охлаждения использовался жидкий азот. Сравнение значений, полученных как при постепенном понижении, так и повышении температуры, подтвердило отсутствие значительного теплового гистерезиса.

Таблица 5. *Скорости распространения продольных v_l, поперечных v_t упругих волн, м/с, при изменении температуры керамик, подвергнутых воздействию нейтронов*

Флюенс нейтронов	Температура, *T*, K	Керамика									
		МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
		v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t	v_l	v_t
$Ф_1$	100	9757	5828	9268	5441	7501	4413	6001	3496	6075	3534
	200	9740	5811	9239	5414	7485	4385	5974	3473	6039	3512
	300	9714	5781	9205	5381	7442	4338	5948	3450	6017	3481
$Ф_2$	100	9677	5780	9221	5413	7485	4404	5997	3502	6065	3532
	200	9658	5753	9192	5386	7471	4381	5971	3481	6032	3509
	300	9632	5720	9158	5359	7455	4344	5948	3456	6007	3479

Таблица 6. *Модули Юнга E и сдвига G, ГПа, при изменении температуры керамик, подвергнутых воздействию нейтронов*

Флюенс нейтронов	Температура, T, K	Керамика									
		МК		ГБ-7		УФ-46		СК-1		СНЦ	
		E	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*	*E*	*G*
$Ф_1$	100	364,1	154,6	327,8	134,4	192,6	79,4	110,6	44,7	111,4	44,9
	200	362,9	153,7	325,7	133,1	191,8	78,4	109,6	44,1	110,1	44,4
	300	360,9	152,1	323,3	131,5	191,1	76,7	108,7	43,5	109,3	43,5
$Ф_2$	100	358,2	152,0	324,5	133,1	191,8	79,0	110,5	44,9	110,9	44,8
	200	356,8	150,6	322,4	131,7	191,1	78,2	109,5	44,3	109,8	44,2
	300	354,9	148,9	320,0	130,4	190,3	76,9	108,6	43,6	108,9	43,5

Воздействие нейтронов приводит к уменьшению скоростей распространения упругих волн v_l и v_t у всех исследованных керамических материалов. При этом в высокоглиноземистой и стеатитовой керамике несколько уменьшается затухание ультразвуковых волн во всем диапазоне температур 100...300 K, при которых производились измерения. Наименьшее влияние воздействие нейтронов оказывает на керамики с небольшим содержанием Al_2O_3 (МК, ГБ-7). Теоретический анализ процессов рассеяния нейтронов на связанных ядрах затруднен, и предлагаемое обсуждение носит самый общий характер. Нейтроны с энергией ~1 МэВ могут рассеиваться на легких атомах, передавая им значительную часть своей энергии. Возможно, в этом причина большего влияния нейтронного облучения на те керамики, в составе которых много Al_2O_3. Медленные нейтроны хорошо взаимодействуют с

ядрами и поглощаются ими в реакциях нейтронно-ядерного радиационного захвата. Захват нейтрона ядром сопровождается испусканием γ-лучей, например, в реакции вида

$${}_0^1n + {}_{13}^{27}\mathrm{Al} \to {}_{13}^{28}\mathrm{Al} + \gamma.$$

Анализ экспериментальных результатов, приведенных в табл. 6, показывает, что модули упругости керамик, подвергнутых воздействию нейтронов, уменьшаются с повышением температуры. Температурные зависимости $E(T)$ и $G(T)$ остаются линейными. Но воздействие нейтронов уменьшает величины модулей упругости. Наибольшие изменения происходят при воздействии до флюенса Φ_1. В дальнейшем, с увеличением времени облучения скорость уменьшения E и G замедляется. Наименьшие изменения модулей Юнга и сдвига наблюдались у керамик марок МК и ГБ-7. Это дает основание предположить, что уменьшение модулей упругости при воздействии нейтронов вызвано не только ослаблением сил взаимодействия между структурными частицами кристаллов, но и сил межатомного сцепления (прочности межатомных связей) по границам кристаллитов и на границах контакта кристалло- и стеклофаз. Изменение коэффициентов Пуассона после нейтронного облучения для всех керамических диэлектриков не превышало 3 %.

Бомбардировка нейтронами приводит к изменению объема керамических материалов. При этом относительное изменение объема $\Delta V/V_0 = x(\Phi)$ зависит от флюенса нейтронов Φ. В работе [4] показано, что

$$x(\Phi) = a\left[\frac{\exp(b\Phi) - 1}{1 + (a/x_{\max})\exp(b\Phi)}\right]. \quad (5)$$

Здесь a, b – константы. Для керамики марки МК было получено $x(\Phi_1)$=0,072 и $x(\Phi_2)$=0,178; марки ГБ-7 $x(\Phi_1)$=0,179 и $x(\Phi_2)$=0,230; УФ-46 $x(\Phi_1)$=0,200 и $x(\Phi_2)$=0,250. Это позволило получить соотношение для оценки изменений модуля Юнга при нейтронном воздействии на керамики

$$E = E_n\left[1 + \frac{(2x-1)x}{3(x+1)}\right]. \quad (6)$$

В соотношении (6) E_n – модуль Юнга до воздействия нейтронов, а x=$x(\Phi)$, которое определяется из ур. (5). В частности, для керамики МК E=366,2 ГПа при флюенсе нейтронов Φ_1=1,20·10^{19} нейтрон/м^2 и E=361,3 ГПа при Φ_2=1,73·10^{22} нейтрон/м^2; для керамики ГБ-7 E=328,7 ГПа при флюенсе Φ_1 и E=327,2 ГПа при флюенсе Φ_2; для керамики УФ-46 E=195,1 ГПа при Φ_1 и E=194,9 ГПа при Φ_2. Сравнение с данными табл. 5 и 6 указывает на хорошее согласие (в пределах 2...5 %) между измеренными и вычисленными значениями модулей Юнга. Формула (6), по нашим оценкам, позволяет получать разумные значения модулей Юнга после реакторного и нейтронного облучения (до флюенсов нейтронов $\Phi \le 10^{23}$ нейтрон/м^2) керамик, содержание Al_2O_3 в которых более 75 %.

Основываясь на положениях теории конечных деформаций, можно получить соотношения, позволяющие оценить модули упругости керамических диэлектриков, подвергнутых гидростатическому сжатию (нагруженные керамические диэлектрики):

$$E = E_0\{1 + [(3\lambda + 5\mu)(\lambda + 2\mu)/\mu(3\lambda + 2\mu)(\lambda + \mu)]p\};$$
$$G = G_0\{1 + [3(\lambda + 3\mu)/\mu(3\lambda + 2\mu)]p\}. \quad (7)$$

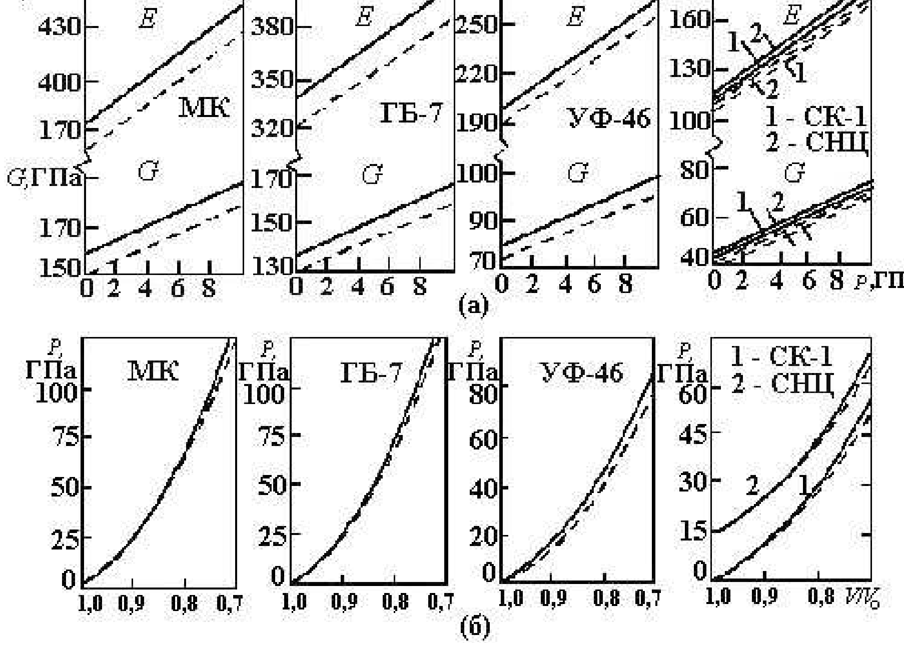


Рис. 2. *Зависимости модулей Юнга и сдвига от давления (а) и уравнения состояния (б) керамических диэлектриков: 1) исходные материалы; 2) подвергнутые воздействию нейтронных потоков с Ф=1,73·10^{22} нейтрон/м^2*

В соотношениях (7) модули Юнга E_0, сдвига G_0 и постоянные Ламе λ, μ берутся для ненагруженных керамик (при атмосферном давлении $p=p_{атм}$). Проведенные оценки показывают, что модули упругости E и G монотонно возрастают при увеличении давления. Наглядно это демонстрируется графиками, приведенными на рис. 2.

При сжатии модули упругости керамики, подвергнутой воздействию нейтронов, по величине остаются меньше модулей упругости в исходном состоянии. Наименьшие изменения упругих характеристик при сжатии имеют место для высокоглиноземистой керамики. При этом соотношения между коэффициентами сжатия $\alpha_p=dM/M_0dp$ ($M=E,G$) следующие: α_p(МК)<α_p(ГБ-7)<α_p(УФ-46)<α_p(СК-1)≈α_p(СНЦ). При сжатии на один и тот же объем нужно в случае керамики, подвергшейся нейтронному воздействию, приложить к образцу меньшее давление.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Упругие свойства керамик при облучении ухудшаются. Подвергнутая воздействию нейтронов керамика становится более «мягкой» по сравнению с исходным состоянием. Результаты измерения упругих и акустических свойств керамик позволяют косвенно судить о дальнейшей эксплуатационной пригодности этих материалов. Наименее радиационно-стойкими являются керамики с большим содержанием Al_2O_3. Полученные результаты могут быть использованы для оценки прочностных свойств керамических диэлектриков при конструировании устройств, работающих в условиях радиации и высоких давлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костюков Н.С., Антонова Н.П., Зильберман М.И., Асеев Н.А. Радиационное электроматериаловедение. – М.: Атомиздат, 1979. – 224 с.
2. Костюков Н.С., Муминов М.И., Ким Ген Чан. Радиационные эффекты в керамических диэлектриках. – Ташкент: Фан, 1986. – 160 с.
3. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.
4. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
5. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 400 с.

УДК 538.945